

Adsorption of Indigo Carmine Dye using Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) Surfactant Modified Zeolite

Nurul Fauziyah, Sriatun, Pardoyo

Laboratorium Kimia Anorganik, Jurusan Kimia FSM, Universitas Diponegoro, Jl. Prof. Sudharto SH, Kampus Tembalang, Semarang 50275 (Telp/fax 024-76480824)

Corresponding email: sriatun71@gmail.com

ABSTRACT

Research of indigo carmine dye adsorption using natural zeolite modified by cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) surfactant has been done. The purpose of this study was to modify the natural zeolite using CTAB surfactant and to determine its ability on the adsorption of indigo carmine dye. The stages of the study included the activation of zeolites, modifying zeolites using CTAB surfactant and adsorption test of indigo carmine dye. The results showed that the zeolites could be modified by CTAB. They were then characterized by the existence of FTIR absorption band at wavelengths of 1404.18 cm^{-1} and $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. The various concentration of indigo carmine (5, 10, 15, 20 ppm); contact time (15, 30, 45 minutes) and pH (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9) were studied and the highest condition was reached at the 45 minutes, pH= 3 and indigo carmine concentration of 20 ppm for 0.5 and 1 mM CTAB (15.35% and 23%) and indigo carmine concentration of 5 ppm for 10 mM CTAB (96.18%). The adsorption of indigo carmine tended to increase with increasing the concentration and contact time and decreased with increasing the pH.

Keywords: adsorption, indigo carmine, zeolite, modification, CTAB surfactant

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang adsorpsi zat warna *indigo carmine* menggunakan zeolit alam termodifikasi surfaktan *cetyltrimethylammonium bromide* (CTAB). Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan zeolit alam termodifikasi surfaktan CTAB dan menentukan kemampuannya terhadap *indigo carmine* dengan variasi konsentrasi, waktu kontak dan pH. Tahapan penelitian meliputi aktivasi zeolit, modifikasi zeolit menggunakan CTAB dan uji adsorpsi zeolit modifikasi CTAB terhadap *indigo carmine*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa telah diperoleh zeolit termodifikasi surfaktan CTAB ditandai dengan munculnya spektra serapan FTIR pada bilangan gelombang $1404,18\text{ cm}^{-1}$ dan $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. Dari variasi konsentrasi (5, 10, 15, 20 ppm); waktu (15, 30, 45 menit) dan pH (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9) yang digunakan, adsorpsi paling baik ditunjukkan pada menit ke-45 dan pH 3 dengan konsentrasi indigo carmin 20 ppm untuk 0,5 dan 1 mM CTAB (15,35 dan 23%) dan 5 ppm untuk 10 mM CTAB (96,18%). Adsorpsi *indigo carmine* cenderung meningkat dengan bertambahnya konsentrasi serta waktu kontak dan menurun dengan bertambahnya pH.

Kata kunci: adsorpsi, indigo carmine, zeolit, modifikasi, surfaktan CTAB

Pendahuluan

Pencemaran lingkungan oleh zat warna banyak terjadi belakangan ini, khususnya pencemaran air. Sekitar 2% dari total volume air limbah industri yang

dihasilkan berasal dari industri tekstil [1]. Zat warna yang digunakan pada era industri modern diantaranya pada industri tekstil, kertas, plastik, kulit, makanan, dan kosmetik [2]. Salah satu zat warna yang sering digunakan adalah zat warna *indigo carmine* yang

merupakan pewarna biru sintetis yang digunakan pada industri tekstil [3]. *Indigo carmine* dapat menyebabkan gangguan kesehatan seperti iritasi pada saluran pernapasan dan pencernaan [4]. Oleh karena itu *indigo carmine* perlu ditangani lebih lanjut.

Salah satu upaya yang digunakan untuk meminimalisir pencemaran zat warna *indigo carmine* adalah dengan adsorpsi. Adsorpsi merupakan salah satu cara termudah dan memiliki efisiensi yang cukup tinggi. Adapun adsorben murah dan efisien yang bisa digunakan untuk adsorpsi zat warna yaitu bentonit, sepiolit, dan zeolit [5]. Zeolit alam merupakan mineral mikropori yang terbentuk dari kristal aluminosilikat terhidrat dengan struktur tiga dimensi yang terdiri dari $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dan $[\text{AlO}_4]^{5-}$ [6]. Kemampuan adsorpsi zeolit dapat ditingkatkan dengan cara aktivasi dan modifikasi sebelum zeolit digunakan sebagai adsorben. Proses aktivasi dan modifikasi dilakukan berdasarkan adsorbat yang akan dijerap.

Salah satu cara modifikasi zeolit menggunakan surfaktan kationik *cetyltrimethylammonium bromide* (CTAB). Modifikasi menggunakan surfaktan kationik membuat terjadinya pertukaran kation dari zeolit dengan surfaktan pada permukaan zeolit sehingga menghasilkan zeolit yang dapat menyerap senyawa anionik maupun senyawa non polar [7]. Pada penelitian ini akan dilakukan adsorpsi *indigo carmine* (zat warna anionik) menggunakan zeolit modifikasi surfaktan CTAB dengan variasi konsentrasi adsorbat, waktu kontak dan pH.

Metodologi

Aktivasi zeolit. Zeolit alam Bayat dicuci dengan akuademineralisasi, dikeringkan dengan oven suhu 105°C selama 10 jam, diayak dengan ukuran 150 mesh. Sebanyak 30 gram zeolit alam direndam dengan 600 mL NH_4Cl 1,5 M dan diaduk dengan kecepatan 350 rpm selama 12 jam. Selanjutnya zeolit disaring, dicuci hingga pH netral, dikeringkan dalam *furnace* suhu 350°C selama 9 jam. Zeolit-H di karakterisasi menggunakan FTIR.

Modifikasi zeolit. Sebanyak 7 gram zeolit-H direaksikan dengan 100 mL CTAB dengan konsentrasi 0,5 Mm (zmsa); 1 mM (zmsb); 10 mM

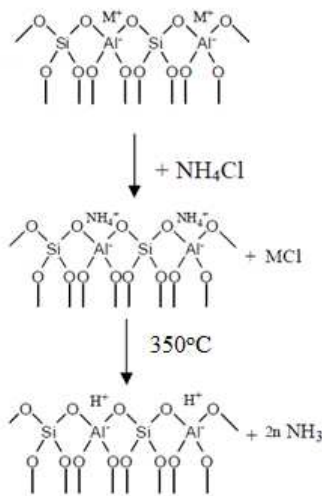
(zmsc) menggunakan *shaker* selama 24 jam. Campuran disaring dan dicuci hingga pH netral kemudian dikeringkan dalam oven suhu 70°C selama 5 jam. Zeolit modifikasi CTAB dikarakterisasi menggunakan FTIR.

Aplikasi zeolit sebagai adsorben. Sebanyak 0,1 gram zeolit modifikasi CTAB dicampurkan dengan larutan *indigo carmine* dengan variasi konsentrasi 5; 10; 15; 20 ppm, variasi waktu kontak 15; 30; 45 menit, variasi pH 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9. Campuran diaduk menggunakan *stirrer* dengan kecepatan 150 rpm kemudian disentrifugasi. Filtrat dianalisis menggunakan *UV-Vis* pada panjang gelombang 610 nm.

Hasil dan Pembahasan

Aktivasi zeolite

Aktivasi dilakukan dengan cara fisika dan kimia. Aktivasi secara fisika dilakukan melalui pemanasan pada suhu tinggi, pengecilan ukuran butir dan pengayakan. Tujuan dari aktivasi secara fisika untuk menghilangkan pengotor organik, memperbesar pori dan memperluas permukaan [8]. Aktivasi kimia dilakukan menggunakan NH_4Cl 1,5 M. Pada proses aktivasi secara kimia, terjadi pertukaran kation dari zeolit (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} dan Mg^{2+}) dengan kation NH_4^+ sehingga didapatkan zeolit- NH_4 [9]. Zeolit aktivasi NH_4Cl kemudian dicuci dengan tujuan untuk membentuk zeolit- NH_4 yang nantinya akan diproses lagi agar didapatkan zeolit-H. Zeolit- NH_4 kemudian di *furnace* dengan tujuan untuk melepaskan NH_3 agar diperoleh zeolit-H. Berikut reaksi yang terjadi pada proses aktivasi zeolit alam dengan NH_4Cl hingga terbentuk zeolit-H.

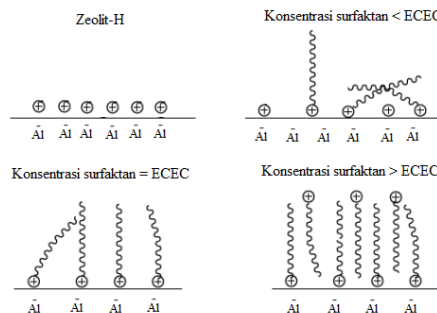


Gambar 1. Reaksi zeolit dengan NH₄Cl [10]

Modifikasi zeolit

Zeolit-H yang terbentuk kemudian dimodifikasi dengan surfaktan CTAB. Modifikasi dengan CTAB menghasilkan zeolit dengan karakteristik mampu menyerap senyawa anionik dan non polar [7]. Terjadi pertukaran kation pada proses modifikasi. Kation N⁺ dari surfaktan akan menggantikan kation H⁺ pada zeolit-H dan membentuk *layer* pada permukaan luar zeolit. Penambahan surfaktan dengan konsentrasi rendah menghasilkan bentuk *monolayer* sedangkan penambahan surfaktan dengan konsentrasi tinggi menghasilkan bentuk *bilayer* [6].

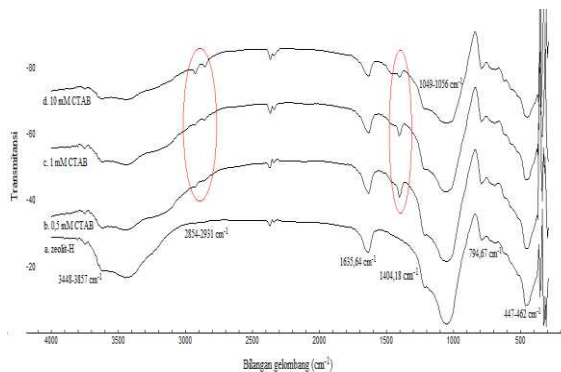
Terbentuknya *monolayer* serta *bilayer* juga dipengaruhi oleh kapasitas tukar kation eksternal (ECEC) pada zeolit. Apabila penambahan konsentrasi surfaktan masih dibawah ECEC, maka yang akan terbentuk hanyalah bentuk *monolayer* pada permukaan zeolit. Sedangkan penambahan konsentrasi surfaktan diatas ECEC, maka akan menghasilkan bentuk *bilayer* pada permukaan zeolit [11].



Gambar 2. Penyerapan surfaktan pada permukaan zeolit [11]

Karakterisasi zeolit-H dan zeolit modifikasi.

Karakterisasi dilakukan menggunakan spektroskopi FTIR.



Gambar 3. Spektra FTIR zeolit-H dan zeolit modifikasi.

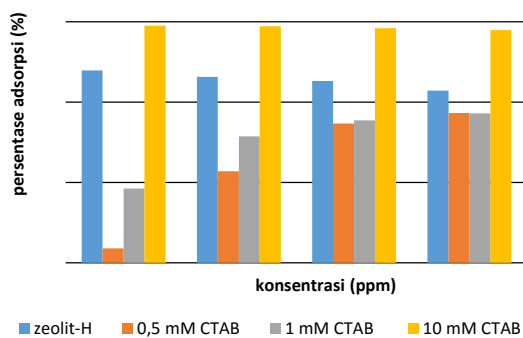
Dari data FTIR kerangka zeolit ditunjukkan pada bilangan gelombang 300-1300 cm⁻¹, bilangan gelombang tersebut menunjukkan adanya ikatan tetrahedral, yaitu (SiO₄)⁴⁻ dan (AlO₄)⁵⁻. Bilangan gelombang 420-500 cm⁻¹ merupakan vibrasi tekuk internal Si-O/Al-O sedangkan vibrasi tekuk eksternal Si-O/Al-O pada bilangan gelombang 700-780 cm⁻¹. Rentang simetris ditunjukkan pada bilangan gelombang 650-850 cm⁻¹ sedangkan asimetris pada 900-1250 cm⁻¹ [12].

Keberadaan CTAB ditandai dengan munculnya *peak* pada bilangan gelombang 1404,18 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi tekuk N⁺-(CH₃)₃ (Li, dkk., 2008). Vibrasi dari ekor metilen ditunjukkan pada bilangan gelombang 2800-3000 cm⁻¹ (Lin, dkk., 2011).

Pergeseran *peak* ekor metilen terjadi karena adanya konformasi yang berbeda dari CH₂. Konformasi bergantung pada besarnya konsentrasi CTAB yang ditambahkan kedalam zeolit. Pada konsentrasi tinggi, CH₂ berada dalam konformasi *all-trans conformation* sedangkan pada konsentrasi rendah CH₂ berada dalam konformasi *gauche* dan bilangan gelombang bergeser ke arah yang lebih tinggi [13].

Aplikasi zeolit termodifikasi surfaktan CTAB

Variasi konsentrasi adsorbat



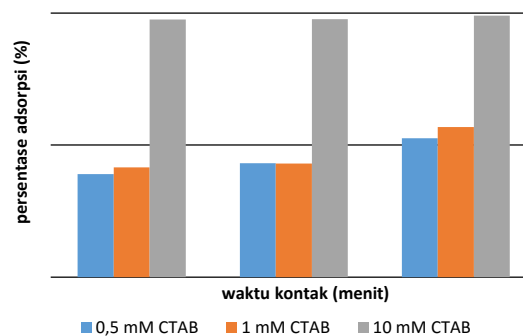
Gambar 4. Grafik hasil variasi konsentrasi

Dari 4 variasi konsentrasi *indigo carmine* yang digunakan, adsorpsi *indigo carmine* oleh zmsa maupun zmsb meningkat dengan pertambahan konsentrasi *indigo carmine* dan menunjukkan hasil tertinggi pada konsentrasi 20 ppm. Hal ini terjadi karena proses adsorpsi hanya terjadi melalui interaksi hidrofobik [6]. Oleh karena itu, zmsa maupun zmsb akan mengadsorpsi *indigo carmine* dengan konsentrasi yang tinggi (dalam percobaan ini 20 ppm), karena dengan meningkatnya konsentrasi *indigo carmine*, molekul-molekul *indigo carmine* yang terdapat dalam larutan juga akan semakin banyak, sehingga akan mudah teradsorpsi ke dalam zeolit modifikasi surfaktan CTAB.

Sedangkan pada zeolit-H dan zmsc, adsorpsi *indigo carmine* menurun dengan bertambahnya konsentrasi *indigo carmine* dan dari 4 konsentrasi *indigo carmine* digunakan, adsorpsi tertinggi ditunjukkan pada konsentrasi 5 ppm. Hal ini dikarenakan pada proses adsorpsi terjadi melalui interaksi elektrostatis antara

muatan negatif yang terdapat pada *indigo carmine* (SO₃⁻) dengan muatan positif pada zmsc (N⁺) dan zeolit-H (H⁺). Interaksi dapat terjadi karena zeolit dan surfaktan CTAB telah membentuk bilayer pada permukaan luar zeolit dengan kepala surfaktan berada diatas permukaan [6]. Dengan adanya tarikan antara muatan, maka konsentrasi *indigo carmine* yang rendah akan lebih mudah teradsorpsi, karena energi yang dibutuhkan lebih sedikit dibandingkan energi tarikan yang dibutuhkan pada konsentrasi yang tinggi.

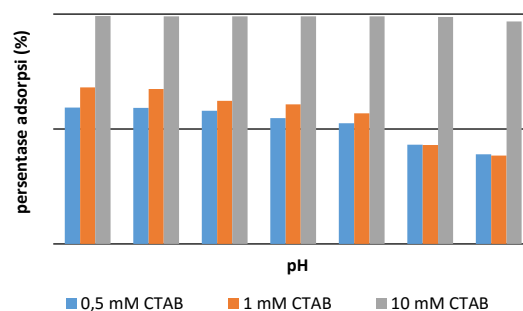
Variasi waktu kontak



Gambar 5. Grafik hasil variasi waktu kontak

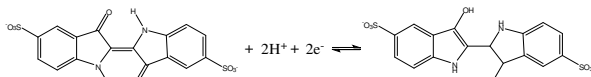
Dari 3 variasi waktu yang digunakan, zmsa; zmsb dan zmsc menunjukkan data adsorpsi tertinggi menit ke-45. Dalam penelitian ini, konsentrasi yang digunakan termasuk kecil, oleh karenanya dibutuhkan waktu kontak yang cukup lama (45 menit) supaya intensitas tumbukan *indigo carmine* lebih banyak sehingga adsorpsi *indigo carmine* ke dalam zeolit semakin meningkat.

Variasi pH.



Gambar 6. Grafik hasil variasi pH

Data pada grafik menunjukkan bahwa adsorpsi *indigo carmine* oleh zmsa, zmsb dan zmsc menurun dengan bertambahnya pH. Hal ini dikarenakan pada pH rendah (asam), terjadi protonasi pada *indigo carmine* sehingga daya adsorpsi meningkat [14]. Semakin bertambahnya pH, maka persentase adsorpsi yang terjadi mengalami penurunan. Hal ini dikarenakan pada pH yang lebih tinggi (basa) terdapat ion OH⁻ dalam larutan yang menyebabkan terjadinya kompetisi ion antara OH⁻ dari larutan basa dengan SO₃⁻ dari larutan *indigo carmine* pada proses adsorpsi. Sedangkan pada pH asam hanya terdapat ion H⁺ sehingga proses adsorpsi SO₃⁻ dari larutan *indigo carmine* akan lebih optimal [15].



Gambar 7. Perubahan struktur *indigo carmine* karena pengaruh pH [16]

Kesimpulan

Zeolit dapat dimodifikasi dengan surfaktan CTAB ditandai dengan terdapatnya gugus CTAB pada bilangan gelombang 1404,18 cm⁻¹ dan 2800-3000 cm⁻¹. Dari variasi konsentrasi (5, 10, 15, 20 ppm); waktu (15, 30, 45 menit) dan pH (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9) yang digunakan, adsorpsi paling baik ditunjukkan pada menit ke-45 dan pH 3 dengan konsentrasi 20 ppm untuk 0,5 dan 1 mM CTAB (15,35 dan 23%) dan 5 ppm untuk 10 mM CTAB (96,18%). Adsorpsi *indigo carmine* cenderung meningkat dengan bertambahnya konsentrasi seta waktu kontak dan menurun dengan bertambahnya pH.

Daftar Pustaka

- [1] Tan, I.A.W., Ahmad, A.L. and Hameed, B.H., (2008), Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 154 1–3 337-346.
- [2] Dalaran, M., Emik, S., Güçlü, G., İyim, T.B. and Özgümüş, S., (2011), Study on a novel polyampholyte nanocomposite superabsorbent hydrogels: Synthesis, characterization and investigation of removal of indigo carmine from aqueous solution, *Desalination*, 279 1–3 170-182.
- [3] Othman, I., Mohamed, R.M., Ibrahim, I.A. and Mohamed, M.M., (2006), Synthesis and modification of ZSM-5 with manganese and lanthanum and their effects on decolorization of indigo carmine dye, *Applied Catalysis A: General*, 299 95-102.
- [4] Porter, J.F., McKay, G. and Choy, K.H., (1999), The prediction of sorption from a binary mixture of acidic dyes using single- and mixed-isotherm variants of the ideal adsorbed solute theory, *Chemical Engineering Science*, 54 24 5863-5885.
- [5] Alver, E. and Metin, A.Ü., (2012), Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies, *Chemical Engineering Journal*, 200–202 59-67.
- [6] Taffarel, S.R. and Rubio, J., (2010), Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB, *Minerals Engineering*, 23 10 771-779.
- [7] Smith, J.A. and Galan, A., (1995), Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonites from water, *Environmental Science & Technology*, 29 3 685-692.
- [8] Ertan, A. and Çakıcıoğlu-Özkan, F., (2005), CO₂ and N₂ adsorption on the acid (HCl, HNO₃, H₂SO₄ and H₃PO₄) treated zeolites, *Adsorption*, 11 1 151-156.
- [9] Setiadi and Pertiwi, A., (2007), *Preparasi dan Karakterisasi Zeolit Alam untuk Konversi Senyawa ABE Menjadi Hidrokarbon*, in: Kongres dan Simposium Nasional Kedua MKICS, pp. 1-4.
- [10] Weitkamp, J. and Pupe, L., (1999), *Catalysis and Zeolites: Fundamental and Applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [11] Li, Z. and Bowman, R.S., (1997), Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite, *Environmental Science & Technology*, 31 8 2407-2412.
- [12] Hamdan, H., (1992), *Introduction to Zeolites: Synthesis, Characterization, and Modification*,

Universiti Teknologi Malaysia, Kuala Lumpur
Malaysia.

- [13] Hongping, H., Ray, F.L. and Jianxi, Z., (2004), Infrared study of HDTMA⁺ intercalated montmorillonite, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60 12 2853-2859.
- [14] Liu, S., Ding, Y., Li, P., Diao, K., Tan, X., Lei, F., Zhan, Y., Li, Q., Huang, B. and Huang, Z., (2014), Adsorption of Anionic Dye Congo Red from Aqueous Solution Onto Natural Zeolites Modified with N,N-dimethyl dehydroabietylamine Oxide, *Chemical Engineering Journal*, 2014 135-144.
- [15] Riapanitra, A., Setyaningtyas, T. and Riyani, K., (2006), Penentuan waktu kontak dan pH optimum penyerapan metilen biru menggunakan abu sekam padi, *J. Molekul*, 1 1 41-44.
- [16] Gutiérrez-Segura, E., Solache-Ríos, M. and Colín-Cruz, A., (2009), Sorption of indigo carmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 170 2 1227-1235.